アモルファス構造の多面体解析(液体の構造と電子物性,科研費研究会報告)

二宮, 敏行

アモルファス構造の多面体解析

東大理　二宮敏行

アモルファス金属の構造は，球の最密不規則充填によりシミュレートされる。同じ径の球の充填の場合は，正4面体，正8面体のランダムな充填と見ることが出来るので，その構造の幾何学的特徴を，4，8面体のつながりを示すネットワークについて調べる。

ネットワークの要素であるリングは角度欠損 δ で特徴づけられるが，p 個の4面体と g 個の8面体のリングの場合，その角度欠損 $\delta(p.g)$ は

$$\delta(p.g) = 2\pi - [p\theta + g(\pi-\theta)] \quad , \qquad \theta \text{ は正4面体の2面角}$$

で与えられる。ネットワーク中のセルが，$(p.g)$ リングを $f(p.g)$ 個含んでいると，セルの中心の球のまわりの多面体の頂角の和 Ω は，次式で与えられる。[1]

$$\frac{4\pi-\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2}\sum_{p.g}\frac{\delta(p.g)}{2\pi}f(p.g)$$
$$= \frac{\delta(3.1)}{2\pi}l_+ + \frac{\delta(4.1)}{2\pi}l_- \qquad (1)$$

ただし

$$l_+ = \frac{1}{2}\sum_{p.g}[(2-p)+2(2-g)]f(p.g)$$
$$l_- = \frac{1}{2}\sum_{p.g}[(p-2)+(g-2)]f(p.g) \qquad (2)$$

l_+, l_- は拡張された意味での Rivier line の本数（セルが含む Rivier line の本数）で，$l_+ \leq 6$，$l_- \geq -4$ である。Rivier line の性格は，partial disclination と partial dislocation の組み合わさったもので，dispiration になっている。[2]

ユークリッド空間充填のため，Ω の平均値について

$$\left\langle \frac{4\pi-\Omega}{4\pi} \right\rangle_{cell} = 0 \qquad (3)$$

を要請すると，

$$\langle l_+ \rangle = \frac{108\,|\delta(4.1)|(\eta-\frac{2}{3})}{2\pi[1-3(4-\frac{9\theta}{\pi})(\eta-\frac{2}{3})]} \quad , \qquad \langle l_- \rangle = \frac{108\,\delta(3.1)(\eta-\frac{2}{3})}{2\pi[1-3(4-\frac{9\theta}{\pi})(\eta-\frac{2}{3})]} \qquad (4)$$

ただし，$\dfrac{\eta}{1-\eta} = \dfrac{\text{4面体の数}}{\text{8面体の数}}$

となる。$\eta = 2/3$ の場合を除き，Rivier line は必然的に存在する。また，$\langle l_+ \rangle$, $\langle l_- \rangle$ は無理数となるため，必然的に非周期的な構造になる。（$\eta = 2/3$ は fcc や hcp 結晶の場合である。）

球の充填に伴なうひずみの大きさは，第一近似では，$4\pi-\Omega/4\pi$ で与えられると考えてよいであろう。[3] (1)式で与えられるように，$4\pi-\Omega/4\pi$ は，Rivier line の本数 l_+, l_- で与えられるが，l_+, l_- が整数であるため，$|(4\pi-\Omega)/4\pi|$ が小さい値をとる (l_+, l_-) は $(l_+, l_-) = (0,0)$, $(4,5)$, $(5,6)$ の組である。$(0,0)$ は，結晶に対応する。アモルファス構造に対応するのは，$(4,5)$ と $(5,6)$ が $\langle(4\pi-\Omega)/4\pi\rangle_{cell} = 0$ になるように，まじりあった状態と考えられる。$\langle l_+\rangle$ (or $\langle l_-\rangle$) を disorder parameter として，ひずみエネルギーを描くと，図1のようになるであろう。0の状態が結晶，Aの状態がアモルファス状態（あるいは，液体状態）である。

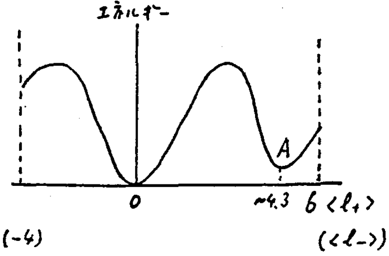

図1

Aの状態では，$(4,5)$ と $(5,6)$ が $0.71:0.29$ の割合いでまじっている。これらがランダムに存在していると，configuration entropy は，1モルあたり $\sim 0.60R$ (Rは気体定数) となる。Stishov によれば，Ar, Na などの高圧下の melting entropy から，等体積の melting entropy は $\sim 0.7R$ と外挿される。上に得られた $0.6R$ は，ほぼ，これに対応すると考えてよいであろう。

1) T. Ninomiya, in Topological Disorder in Condensed Matter, ed. Yonezawa and Ninomiya (Springer 1983) p.40

2) T. Ninomiya, J. Non-crystalline Solids 75 (1985) 489

3) T. Ninomiya, to be published